

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-147913

(43)Date of publication of application : 06.06.1997

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
C07C317/04

(21)Application number : 07-328262

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 22.11.1995

(72)Inventor : JINNO MARUO
NISHIDA NOBUMICHI
YAMAZAKI MIKIYA
NOMA TOSHIYUKI
NISHIO KOJI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte battery with an improved reservation property in charging in which generation of self-discharge caused by contact reaction between an electrode material and a nonaqueous electrolyte solution is suppressed by mixing a solvent consisting of a specific sulfonic compound with a solvent in a nonaqueous electrolytic solution.

SOLUTION: A nonaqueous electrolyte battery is provided with a positive electrode, a negative electrode, and a nonaqueous electrolytic solution. A solvent of the nonaqueous electrolytic solution contains one or more kind of a solvent consisting of a sulfonic compound represented by a formula: $R_1-SO_2-R_2$ (R_1, R_2 represent different alkyl groups of C1-4). A content of the sulfonic compound ranges from 1 to 80% by volume desirably. When a carbonous material which can store/release a lithium ion is used for the negative electrode, a reaction with the nonaqueous electrolytic solution is suppressed further, so that a reservation characteristic of the nonaqueous electrolyte battery is improved further.

 $R_1-SO_2-R_2$

(但し、上記の構造式1中において、 R_1, R_2 は炭素数1~4で構成されるアルキル基であり、 R_1 と R_2 とは異なる基で構成されている。)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 15.01.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-147913

(43) 公開日 平成9年(1997)6月6日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	A
C 0 7 C 317/04		7419-4H	C 0 7 C 317/04	

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全6頁)

(21) 出願番号 特願平7-328262
 (22) 出願日 平成7年(1995)11月22日

(71) 出願人 000001889
 三洋電機株式会社
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
 (72) 発明者 神野 丸男
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
 洋電機株式会社内
 (72) 発明者 西田 伸道
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
 洋電機株式会社内
 (72) 発明者 山崎 幹也
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
 洋電機株式会社内
 (74) 代理人 弁理士 松川 克明

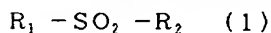
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

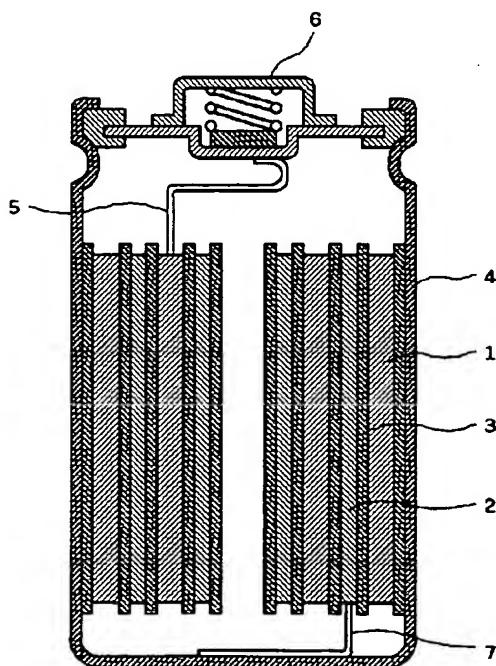
(57) 【要約】

【課題】 正極や負極に使用した電極材料と非水電解液とが接触により反応して自己放電が生じるのを抑制し、保存特性等に優れた非水電解質電池が得られるようにする。

【解決手段】 正極と負極と非水系電解液を有する非水電解質電池において、上記の非水電解液における溶媒に、下記の構造式1に示すスルホン化合物からなる溶媒を1種以上含有させるようにした。



(但し、上記の構造式1において、 R_1 、 R_2 は炭素数1～4で構成されるアルキル基であり、 R_1 と R_2 とは異なる基で構成されている。)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と負極と非水電解液を備えた非水電解質電池において、上記の非水電解液における溶媒に、下記の構造式1に示すスルホン化合物からなる溶媒が1種以上含有されていることを特徴とする非水電解質電池。



(但し、上記の構造式1中において、 R_1 、 R_2 は炭素数1～4で構成されるアルキル基であり、 R_1 と R_2 とは異なる基で構成されている。)

【請求項2】 請求項1に記載した非水電解質電池において、前記の負極にリチウムイオンの吸蔵、放出が可能な炭素材料を用いたことを特徴とする非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、電解液に非水電解液を使用した非水電解質電池に係り、特に、非水電解液が正極や負極に使用した電極材料とが反応するということが少なく、自己放電して保存性等が低下するということが少ない非水電解質電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、高出力、高エネルギー密度の新型二次電池の1つとして、電解液に非水電解液を用い、リチウムの酸化還元を利用して放電及び充電を行なうようにした非水電解質電池が利用されるようになった。

【0003】ここで、このような非水電解質電池においては、その負極材料に金属リチウムやリチウムイオンの吸蔵、放出が可能な炭素材料やリチウム合金等を使用すると共に、正極材料にリチウムイオンの吸蔵、放出が可能な CoO_2 、 NiO_2 、 Cr_2O_3 等の金属酸化物にリチウムを含有させた材料が使用されており、また上記の非水電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン等の有機溶媒に $LiPF_6$ 等のリチウム化合物からなる溶質を溶解させたものが使用されていた。

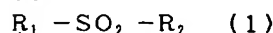
【0004】ここで、上記のような有機溶媒を含む非水電解液を使用した場合、この非水電解液と上記の正極や負極に使用した電極材料とが反応して自己放電が生じ、特に、この電池を充電状態で保存した場合に、このような反応が生じて保存特性が悪くなる等の問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、正極と負極と非水系電解液を有する非水電解質電池における上記のような問題を解決することを課題とするものであり、正極や負極に使用した電極材料と非水電解液とが接触により反応して自己放電が生じるのを抑制し、特に充電時において自己放電が生じて、電池における保存性が低下するということがなく、保存特性等に優れた非水電解質電池が得られるようにすることを課題とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】この発明においては、上記のような課題を解決するため、正極と負極と非水系電解液を有する非水電解質電池において、上記の非水電解液における溶媒に、下記の構造式1に示すスルホン化合物からなる溶媒を1種以上含有させるようにしたのである。



(但し、上記の構造式1中において、 R_1 、 R_2 は炭素数1～4で構成されるアルキル基であり、 R_1 と R_2 とは異なる基で構成されている。)

【0007】ここで、上記の構造式1に示すスルホン化合物としては、例えば $CH_3SO_2C_2H_5$ 、 $CH_3SO_2C_3H_7$ 、 $CH_3SO_2C_4H_9$ 、 $C_2H_5SO_2C_3H_7$ 、 $C_2H_5SO_2C_4H_9$ 、 $C_3H_7SO_2C_4H_9$ 等のスルホン化合物を使用することができ、このようなスルホン化合物を単独又は複数組み合わせ用いることができる。

【0008】そして、この発明における非水電解質電池のように、非水電解液の溶媒に上記のようなスルホン化合物を1種以上含有させると、正極や負極の電極材料と非水電解液とが接触する面にリチウムイオン等のイオンの通過が可能な被膜が形成され、この被膜によって非水電解液とこれらの電極材料との反応が抑制され、この非水電解質電池における自己放電が抑制されて、充電時における保存性が向上するものと考えられる。

【0009】ここで、上記の構造式1に示すスルホン化合物であって、この構造式1中における R_1 と R_2 とに炭素数が1～4のアルキル基を用いるようにしたのは、炭素数がこれより多いアルキル基を持つスルホン化合物を溶媒として含有させると、この溶媒を用いた非水電解液の粘度が高くなって、リチウムイオン等に対するイオン導電性が悪くなり、この非水電解質電池における放電特性等が低下するためである。

【0010】また、上記の構造式1のスルホン化合物において、 R_1 と R_2 が同じ基で構成されたスルホン化合物を使用すると、正極や負極の電極材料と非水電解液とが接触する面に形成される被膜の状態が異なり、非水電解液とこれらの電極材料との反応を十分に抑制することができず、自己放電が生じて非水電解質電池における保存性が低下するためである。

【0011】そして、この発明における非水電解質電池において、上記のようなスルホン化合物からなる溶媒と共に使用する溶媒としては、従来より一般に使用されている公知の溶媒を用いることができ、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルカーボネート等を使用することができる。

【0012】また、非水電解液における溶媒中に上記のようなスルホン化合物からなる溶媒を含有させる量については、この量が少ないと、電極材料と非水電解液とが接触する面にリチウムイオン等のイオンの通過性の被膜がうまく形成されなくなる一方、この量が多くなり過ぎると、溶媒の粘度が高くなり非水電解液におけるイオン導電性が低下して充放電特性等が悪くなるため、溶媒中における上記のスルホン化合物からなる溶媒の含有量が1～80vol%の範囲になるようにすることが好ましい。

【0013】また、この発明における非水電解質電池において、活物質にリチウムを用いる場合、非水電解液における上記の溶媒に溶解させる溶質としては、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 等の公知のものを使用することができる。

【0014】また、上記のように活物質にリチウムを用いる場合、その正極材料としては、リチウムの吸蔵、放出が可能な金属化合物等を使用することができ、例えば、リチウムを吸蔵、放出できる層状構造をした TiS_2 、 MoS_2 等の金属カルコゲン化合物や、 CoO_2 、 Cr_2O_5 、 V_2O_5 、 MnO_2 、 NiO_2 、 FeO_2 、 ZnO_2 等の遷移金属酸化物にリチウムを含有させた材料を用いることができ、一般には LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiFeO_2 等が好適に使用される。

【0015】一方、負極に使用する材料としては、従来より公知の材料を使用することができ、例えば、金属リチウム、リチウムの吸蔵、放出が可能な合金や炭素材料等を使用することができ、特に、リチウムの吸蔵、放出が可能な炭素材料を使用した場合には、上記の非水電解液との反応がより一層抑制され、この非水電解質電池における保存特性が更に向上する。

【0016】

【実施例】以下、この発明に係る非水電解質電池について実施例を挙げて具体的に説明すると共に、比較例を挙げ、この発明の実施例に係る非水電解質電池が保存特性等の点で優れていることを明らかにする。但し、この発明における非水電解質電池は下記の実施例に示したものに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

【0017】（実施例1）この実施例においては、下記のようにして作製した正極及び負極と、下記のようにして調製した非水電解液を使用して、図1に示すような円筒型の非水電解質二次電池を得るようにした。

【0018】〔正極の作製〕正極を作製するにあたっては、その正極材料としてリチウム含有二酸化コバルト LiCoO_2 を用い、この LiCoO_2 粉末を90重量部、導電剤であるアセチレンブラックを5重量部、結着剤であるポリフッ化ビニリデンを5重量部の割合でN-

メチルピロリドン溶媒に加え、これらを混練させてスラリーを調製した後、このスラリーを正極集電体であるアルミニウム箔の両面にドクターブレード法により塗布し、これを150℃で2時間真空乾燥させて正極を作製した。

【0019】〔負極の作製〕負極を作製するにあたっては、その負極材料として天然黒鉛粉末を使用し、この天然黒鉛粉末を90重量部、結着剤であるポリフッ化ビニリデンを5重量部の割合でN-メチルピロリドン溶媒に加え、これらを混練してスラリーを調製した後、このスラリーを負極集電体である銅箔の両面にドクターブレード法により塗布し、これを150℃で2時間真空乾燥させて負極を作製した。

【0020】〔非水電解液の調製〕非水電解液を調製するにあたっては、その溶媒として、エチレンカーボネートと前記の構造式1の条件を満たすスルホン化合物 $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ とを1：1の体積比で混合させ、この混合溶媒に溶質である LiPF_6 を1mol/lの割合で溶解させて非水電解液を調製した。

【0021】〔電池の作製〕そして、この実施例の非水電解質電池を作製するにあたっては、図1に示すように、上記のようにして作製した正極1と負極2との間にセパレータ3としてリチウムイオン透過性のポリプロピレン製の微多孔膜を介在させて、これらをスパイラル状に巻き、これを電池缶4内に収容させた後、この電池缶4内に上記の非水電解液を注液して封口させ、上記の正極1を正極リード5を介して正極外部端子6に接続させる一方、負極2を負極リード7を介して電池缶4に接続させるようにした。

【0022】（実施例2）この実施例2においては、上記実施例1における非水電解質電池と負極に使用する負極材料だけを変更させ、この負極材料に金属リチウムを使用し、それ以外については、上記実施例1の場合と同様にして非水電解質電池を作製した。

【0023】（実施例3～8）これらの実施例3～8における非水電解質電池においては、上記実施例1における非水電解液だけを変更させ、それ以外については、上記実施例1と同様にして各非水電解質電池を作製した。

【0024】ここで、これらの実施例3～8のものにおいては、非水電解液を調製するにあたり、その溶媒として、エチレンカーボネートと混合させるスルホン化合物の種類を上記実施例1のものと変更させ、実施例3においては $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{C}_3\text{H}_7$ を、実施例4においては $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{C}_4\text{H}_9$ を、実施例5においては $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{C}_3\text{H}_7$ を、実施例6においては $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{C}_4\text{H}_9$ を、実施例7においては $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_2\text{C}_4\text{H}_9$ を、実施例8においては $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ と $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{C}_3\text{H}_7$ とを1：1の体積比で加えたものを用い、これらの各スルホン化合物をそれぞれエチレンカーボネートに対して1：1の体積比で加え、上記実施例1

の場合と同様にして非水電解液を調製した。なお、これらの実施例3～8において使用した各スルホン化合物は、前記の構造式1の条件を満たすものである。

【0025】(比較例1)この比較例1においては、上記実施例1の非水電解質電池と非水電解液を調製するのに使用する溶媒だけを変更させ、その溶媒として、エチレンカーボネートと $C_2H_5OOCOC_2H_5$ とを1:1の体積比で混合させたものを用いるようにし、それ以外については、上記実施例1と同様にして非水電解質電池を作製した。

【0026】(比較例2)この比較例2においては、非水電解液を調製するにあたって、上記実施例1の非水電解液とその溶媒に使用するスルホン化合物の種類だけを変更させ、前記の構造式1において R_1 と R_2 とが同じ基で構成された $CH_3SO_2CH_3$ を用い、このスルホン化合物とエチレンカーボネートとを1:1の体積比で混合させた混合溶媒を使用し、それ以外については、上記実施例1と同様にして非水電解質電池を作製した。

【0027】(比較例3)この比較例3においては、負極を構成する負極材料に金属リチウムを用いるようにし、それ以外については、上記の比較例2と同様にして

非水電解質電池を作製した。

【0028】(比較例4)この比較例4においては、非水電解液を調製するにあたって、上記実施例1の非水電解液とその溶媒に使用するスルホン化合物の種類だけを変更させ、前記の構造式1において R_1 と R_2 の一方の基が炭素数が5になったアルキル基で構成された $C_4H_9SO_2C_5H_{11}$ を用い、このスルホン化合物とエチレンカーボネートとを1:1の体積比で混合させた混合溶媒を使用し、それ以外については、上記実施例1と同様にして非水電解質電池を作製した。

【0029】次に、上記のようにして作製した実施例1～8及び比較例1～4の各非水電解質電池について、それぞれ充電電流200mAで4.2Vまで充電させた後、これを60℃で20日間保存したものと、充電した直後における保存前のものについてそれぞれ放電電流500mAで2.75Vまで放電させるようにし、保存前における各非水電解質電池の放電容量と、保存後における放電容量を測定し、更に保存後における残存率を求めてその結果を下記の表1に示した。

【0030】

【表1】

	保存前 (mAh)	保存後 (mAh)	残存率 (%)
実施例1	610	480	79
実施例2	615	440	72
実施例3	610	475	78
実施例4	615	475	77
実施例5	610	470	77
実施例6	610	460	75
実施例7	610	460	75
実施例8	615	470	76
比較例1	600	400	67
比較例2	610	420	69
比較例3	610	415	68
比較例4	400	227	57

【0031】この結果から明らかなように、非水電解質電池における非水電解液の溶媒において、前記の構造式

1に示すスルホン化合物であって、 R_1 と R_2 が炭素数1～4のアルキル基であり、 R_1 と R_2 が同じ基でない

という条件を満たすスルホン化合物を加えた各実施例の非水電解質電池は、他の溶媒を含有させた比較例1の非水電解質電池や、前記の構造式1における R_1 と R_2 が同じ基で構成されたスルホン化合物を用いた比較例2、3の各非水電解質電池や、 R_1 と R_2 の一方の基が炭素数5のアルキル基で構成されたスルホン化合物を用いた比較例4の非水電解質電池に比べて、保存後における放電容量及び残存率が高くなっており、非水電解質電池における保存特性が著しく向上していた。

【0032】また、実施例1～8の各非水電解質電池を比較した場合、その負極材料に金属リチウムを用いた実施例2の非水電解質電池に比べ、負極材料に天然黒鉛粉末を使用したその他の各実施例の非水電解質電池の方が保存後における放電容量及び残存率が高くなっており、

非水電解質電池における保存特性が向上していた。

【0033】(実験例1～11)次に、上記実施例1における固体電解質電池において、非水電解液を調製するにあたり、その溶媒として、エチレンカーボネートと一緒に加える前記のスルホン化合物 $CH_3SO_2C_2H_5$ の添加量を変更させて、溶媒中におけるスルホン化合物の割合(vol%)を下記の表2に示すように変化させた実験例1～11の各非水電解質電池を作製し、この実験例1～11の各非水電解質電池について上記の場合と同様にして、保存前における放電容量と保存後における放電容量と残存率とを測定し、その結果を表2に合わせ

て示した。

【0034】

【表2】

実験例	$CH_3SO_2C_2H_5$ の添加量 (vol%)	放電容量 (mAh)		残存率 (%)
		保存前	保存後	
1	0	550	355	64
2	1	590	460	78
3	5	600	460	77
4	10	605	470	78
5	40	605	470	78
6	50	610	480	79
7	60	600	470	78
8	70	605	470	78
9	80	595	465	78
10	85	590	460	78
11	90	550	380	69

【0035】この結果、溶媒としてエチレンカーボネートと一緒に使用する前記のスルホン化合物 $CH_3SO_2C_2H_5$ の量が、溶媒中において1～85vol%範囲である実験例2～10の各非水電解質電池においては、保存後における放電容量の低下が少なく、残存率が高くなっていたのに対して、このスルホン化合物を加えなかった実験例1の非水電解質電池やこのスルホン化合物の量が90vol%になった実験例11の非水電解質電池においては、保存後における放電容量が著しく低下して

残存率が低くなっており、溶媒に上記のようなスルホン化合物を含有させるに当たっては、このスルホン化合物の量を、溶媒中において1～85vol%の範囲にすることが好ましかった。

【0036】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明における非水電解質電池においては、非水電解液の溶媒に前記の構造式1に示す条件を備えたスルホン化合物を1種以上含有させるようにしたため、正極や負極の電極材料と非

水電解液とが接触する面にリチウムイオン等のイオンの通過が可能な被膜が形成され、これにより非水電解液とこれらの電極材料との反応が抑制され、この非水電解質電池において自己放電が生じることが少なくなり、充電時における保存特性に優れた非水電解質電池が得られるようになった。

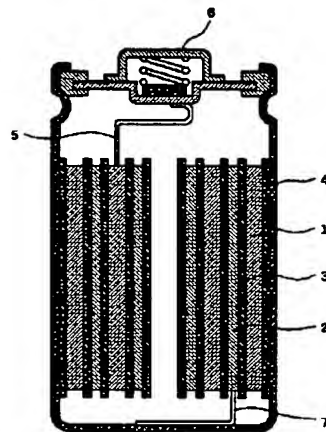
【図面の簡単な説明】

【図1】各実施例及び各比較例における非水電解質電池の内部構造を示した断面説明図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 能間 俊之

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内